

20.12.2004



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 53 266.8

Anmeldetag:

14. November 2003

Anmelder/Inhaber:

Süd-Chemie AG, 80333 München/DE

Bezeichnung:

Lithiumeisenphosphat, Verfahren zu seiner Herstellung und seiner Verwendung als Elektrodenmaterial

IPC:

C 01 B, H 01 M

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 1. Dezember 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stamps

Süd-Chemie AG

Lenbachplatz 6

80333 München

14. November 2003

4465-I-22.256

PATENTANMELDUNG

Lithiumeisenphosphat, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Elektrodenmaterial

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumeisenphosphat, das danach erhältliche Material mit sehr kleiner Teilchengröße und enger Teilchengrößenverteilung sowie dessen Verwendung insbesondere in einer Sekundärbatterie.

Aus dem Stand der Technik ist die Verwendung von synthetischem Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) als alternatives Kathodenmaterial in Lithiumionen-Batterien bekannt. Dies wurde erstmals in A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. Vol. 144 (1977) beschrieben, und ist beispielsweise auch in der US 5,910,382 offenbart.

Die Verwendung von Phosphaten von Lithiumeisenphosphat als positive Elektrode für sekundäre Lithiumbatterien ist weiterhin in

der WO 02/099913 A1 beschrieben, wobei zur Herstellung aus einer äquimolaren wässrigen Lösung von Li^+ , Fe^{3+} und PO_4^{3-} das Wasser verdampft und dadurch eine Feststoffmischung hergestellt wird, worauf die Feststoffmischung bei einer Temperatur unterhalb von 500°C zersetzt wird, um einen reinen Li- und Fe-Phosphatprecursor zu erzeugen, und anschließend durch Umsetzung des Precursors bei einer Temperatur von unter 800°C in reduzierender Atmosphäre ein LiFePO_4 -Pulver erhalten wird.

Weitere sogenannte Sinterverfahren sind aus dem Stand der Technik bekannt. Nachteile sind einerseits die hohen Materialkosten der Ausgangskemikalien (z.B. Eisenoxalat). Auch ist der Schutzgasverbrauch während des Sinterprozesses erheblich und toxische Nebenprodukte wie CO entstehen bei der Sinterung. Es wurde auch gefunden, dass häufig die Partikelgrößenverteilung des Produkts sehr breit und bimodal ist. Weitere Herstellungsverfahren sind beispielsweise aus der WO 02/083555 sowie der EP 1 094 523 A1 bekannt.

Auch die JP 2002-151082 A beschreibt Lithiumeisenphosphat, Verfahren zu seiner Herstellung sowie eine Sekundärbatterie, die es verwendet. Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumeisenphosphat ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Lithiumverbindung, eine zweiwertige Eisenverbindung und eine Phosphorsäureverbindung so vermischt werden, dass zumindest das Molverhältnis der zweiwertigen Eisenionen und der Phosphorsäureionen etwa 1:1 beträgt, und das Gemisch in einem Temperaturbereich von mindestens 100°C bis höchstens 200°C in einem dicht verschlossenen Gefäß unter Beifügen eines polaren Lösungsmittels und eines inaktiven Gases zur Reaktion gebracht wird. Das so erhaltene Lithiumeisenphosphat kann anschließend physikalisch zerkleinert werden.

Obwohl mit den Verfahren nach dem Stand der Technik bereits brauchbares Lithiumeisenphosphat erhalten werden kann, weisen die herkömmlichen Herstellungsverfahren dennoch den Nachteil auf, dass es nicht möglich ist, pulverförmiges Lithiumeisenphosphat mit einer sehr geringen Teilchengröße sowie einer sehr engen Teilchengrößenverteilung zu erhalten.

Es besteht daher ein großer Bedarf nach geeigneten Verfahren zur Herstellung eines Lithiumeisenphosphats mit sehr geringer Teilchengröße sowie sehr enger Teilchengrößenverteilung, das gut in das Elektrodenmaterial einer Sekundärbatterie einarbeitbar ist und dort sehr gute elektrochemische Eigenschaften zeigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumeisenphosphat bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und insbesondere für Elektroden wiederaufladbarer Batterien besonders geeignetes Material liefert.

Die vorstehende Aufgabe wird erfindungsgemäß mit dem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte bzw. bevorzugte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann außer zur Herstellung von LiFePO_4 auch zur Herstellung von anderen Verbindungen der allgemeinen Summenformel LiMPO_4 , worin M mindestens ein Metall der ersten Übergangsreihe darstellt, eingesetzt werden. Allgemein ist M ausgewählt aus mindestens einem Metall der Gruppe bestehend aus Fe, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zr und La. Besonders bevorzugt ist M ausgewählt aus Fe, Mn, Co und/oder Ni. Vorzugsweise umfasst M jedoch zumindest Fe. Auch kann M für zwei oder mehr Übergangsmetalle in der Verbin-

dung LiMPO_4 stehen; beispielsweise kann das Eisen in LiFePO_4 teilweise durch ein oder mehrere andere Metalle, ausgewählt aus der vorstehenden Gruppe, z. B. durch Zn ersetzt sein. Besonders bevorzugt ist LiFePO_4 . LiMPO_4 wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt in phasenreiner Form gewonnen.

So wurde erfindungsgemäß überraschend gefunden, dass in einem Verfahren zur Herstellung von LiMPO_4 durch eine intensive Dispergier- oder Mahlbehandlung einer Precursormischung oder -suspension, enthaltend mindestens eine Li^+ -Quelle, mindestens eine M^{2+} -Quelle und mindestens eine PO_4^{3-} -Quelle, eine sehr enge Teilchengrößenverteilung sowie eine sehr geringe Teilchengröße des Endprodukts, LiMPO_4 , erzielt werden können.

Der erfindungsgemäße Einsatz der Dispergier- oder Mahlbehandlung der Precursormischung bewirkt eine intensive Mischung und gleichzeitig eine Deagglomeration bzw. Verkleinerung der Teilchenaggregate in der Suspension. Dies wird durch eine herkömmliches Rühren mit niedriger Geschwindigkeit nicht bewirkt.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Dispergier- oder Mahlbehandlung kann jede dem Fachmann als geeignet erscheinende Vorrichtung verwendet werden, mit der ausreichende Scherkräfte erzeugt werden können, die zu einer intensiven Mischung und gleichzeitig einer Deagglomeration bzw. Verkleinerung der Teilchenaggregate in der Suspension führen können, so dass ein D90-Wert von weniger als $50\text{ }\mu\text{m}$ erzielt wird. Bevorzugte Vorrichtungen umfassen Dispergatoren, Ultraturrax, Mühlen wie Kolloidmühlen oder Manton-Gaulin-Mühlen, Intensivmischer oder Ultraschallgeräte. Die erforderlichen Einstellungen, um den gewünschten Effekt auf die mittlere Teilchengröße in der Precursor-Suspen-

sion (vgl. oben) zu erhalten, können je nach Vorrichtungstyp anhand von routinemäßigen Versuchen bestimmt werden.

In vielen Fällen wird ein Leistungseintrag in die Precursor-suspension im Rahmen der erfindungsgemäßen Dispergier- oder Mahlbehandlung bei mindestens 5 kW/m^3 der zu behandelnden Mischung bzw. Suspension, insbesondere mindestens 7 kW/m^3 liegen. Dieser Energieeintrag kann auf bekannte Weise je nach Vorrichtung bestimmt werden, z.B. bei Verwendung eines Ultra-Turrax-Rührers anhand der Formel $P = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot M$, wobei M den Drehmoment und n die Drehzahl darstellt.

Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass eine Zerkleinerung des fertigen LiMPO_4 anstelle der Dispergier- oder Mahlbehandlung bei der Herstellung gemäß der Erfindung nicht zu den entsprechenden vorteilhaften Eigenschaften des LiFePO_4 -Pulvers führt, auch wenn versucht wird, vergleichbare Teilchengrößenverteilungen zu erhalten.

Es wird angenommen, ohne dass die Erfindung auf diesen theoretischen Mechanismus beschränkt wäre, dass bei der Dispergier- oder Mahlbehandlung gemäß der Erfindung insbesondere die sich zunächst bei der Herstellung der Mischsuspension bildenden großen Kristallagglomerate verhindert bzw. verkleinert werden. Diese Kristallagglomerate können auch (teilweise) auf Phosphate von Li^+ und M^{2+} als Zwischenprodukte zurück zu führen sein, die je nach Konzentration aufgrund der Ausbildung von größeren Kristallplättchen bzw. -agglomeraten zu einem Anstieg der Viskosität führen können.

Die genannten Kristallaggregate oder Kristallplättchen können auch durch eine Fällung eines definierten Vorproduktes (Precur-

sors) aus einer löslichen Li^+ -Quelle, einer löslichen M^{2+} -Quelle und der (löslichen) PO_4^{3-} -Quelle entstehen. Im nachstehenden Erfindungsbeispiel wird z.B. eine wässrige Lösung einer Fe^{2+} -Quelle, insbesondere einer wässrigen Lösung von Eisen(II)sulfat-Heptahydrat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, und einer flüssigen PO_4^{3-} -Quelle, insbesondere 85%-iger Phosphorsäure, vorgelegt, und bei langsamer Zugabe einer wässrigen Li^+ -Quelle, insbesondere einer wässrigen LiOH -Lösung, ein frischer Niederschlag von Vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ -Hydrat) gefällt. Es ist dabei vorzuziehen, dass die Dispergier- oder Mahlbehandlung bereits vom Beginn der ersten Kristallbildung bis zum Abschluss der Fällung die Bildung von großen Kristallplättchen bzw. Kristallagglomeraten verhindert bzw. diese verkleinert. Vor einer anschließenden bevorzugten Hydrothermalbehandlung liegt dann unter Verwendung des Dispergier- oder Mahlaggregats eine homogene Precursormischung mit Vivianit als Precursor-Niederschlag, imprägniert mit Li^+ -ionen, vor. Dieses Zwischenprodukt muss nicht isoliert werden. Bevorzugt kann die Zusammengabe und/oder die Fällung der Precursormischung bzw. -suspension bereits im Hydrothermalbehälter ausgeführt werden (Ein-Topfverfahren).

Durch die Dispergier- oder Mahlbehandlung gemäß der Erfindung wird somit gewährleistet, dass die Fällung sehr homogen abläuft und eine homogene Mischung aus vielen kleinen, etwa gleichgroßen Kristallkeimen entsteht. Diese Kristallkeime können anschließend, insbesondere bei einer anschließenden Hydrothermalbehandlung zu sehr gleichmäßig gewachsenen Kristallen des Endproduktes LiMPO_4 mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung umgesetzt werden. Prinzipiell ist im Rahmen der Erfindung anstelle der Hydrothermalbehandlung auch ein Trocknen und ggf. Sintern des Niederschlags aus der Precursormischung nach der erfindungsgemäßen Dispergier- oder Mahlbehandlung möglich. Die Hydrothermal-

behandlung ist jedoch bevorzugt und liefert die besten Ergebnisse

Um den gewünschten Effekt zu erzielen, kann die Dispergier- oder Mahlbehandlung gemäß der Erfindung also vorzugsweise vor oder während der Fällung eines Niederschlags aus der Precursormischung einsetzen, um die Bildung großer Kristallkeime oder -agglomerate zu verhindern bzw. diese zu zerkleinern und zu homogenisieren. Dabei soll ein D90-Wert der Teilchen in der Suspension von weniger als 50 µm erreicht werden. Bevorzugt wird ein D90-Wert der Teilchen in der Precursorsuspension von maximal 25 µm, insbesondere maximal 20 µm, besonders bevorzugt maximal 15 µm, da hiermit die besten Eigenschaften des fertigen Produktes beobachtet wurden.

Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform kann die Dispergier- oder Mahlbehandlung gemäß der Erfindung auch nach der Fällung eines Niederschlags aus der Precursormischung einsetzen, sofern der o.g. D90-Wert erreicht wird.

Es wurde auch überraschend gefunden, dass die Dispergier- oder Mahlbehandlung gemäß der Erfindung vorzugsweise vor der endgültigen Umsetzung zum Lithiumeisenphosphat, insbesondere vor Abschluss einer sich an die Fällung der Precursormischung anschließenden Hydrothermalbehandlung erfolgen sollte, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Als Dispergier- oder Mahlbehandlung gemäß der Erfindung wird jedoch sowohl eine Behandlung einer Precursormischung vor als auch während einer Hydrothermalbehandlung angesehen.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, dass die Teilchengrößenverteilung des hergestellten LiMPO_4

besonders gut reproduzierbar gesteuert werden kann, und somit auch die guten elektrochemischen Eigenschaften ohne große Schwankungen stabil eingehalten werden können.

Bei der vorliegenden Erfindung ist die Wahl der Li^+ -Quelle, der M^{2+} -Quelle und der PO_4^{3-} -Quelle grundsätzlich nicht beschränkt. Es können alle dem Fachmann geläufigen oder als geeignet erscheinenden Ausgangsmaterialien verwendet werden. Es können verschiedenste Lithiumverbindungen, zweiwertige Verbindungen von M und Phosphorsäureverbindungen passend kombiniert als Synthesegrundmaterialien eingesetzt werden. Bevorzugt sind lösliche Salze oder Verbindungen von Li und M sowie flüssige oder lösliche PO_4 -Quellen. Als Beispiele für geeignete Lithiumverbindungen können, ohne Beschränkung, u.a. Lithiumfluorid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumiodid, Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid oder Lithiumphosphat angeführt werden. Besonders bevorzugt ist LiOH .

Als Beispiele für zweiwertige Verbindungen von M, hier beispielsweise mit $\text{M} = \text{Fe}$ können, ohne Beschränkung, u.a. Eisenfluorid, Eisenchlorid, Eisenbromid, Eiseniodid, Eisensulfat, Eisenphosphat, Eisennitrat, Organylsalze von Eisen wie Eisenoxalat oder Eisenacetat angeführt werden. Eisensulfat ist besonders bevorzugt. Falls M ein anderes Metall als Fe darstellt, können die analogen Verbindungen verwendet werden.

Als Beispiele für Phosphorsäureverbindungen können, ohne Beschränkung, u.a. Orthophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Triphosphorsäure, Tetraphosphorsäure, Hydrogenphosphate oder Dihydrogenphosphate wie Ammoniumphosphat oder Ammoniumdihydrogenphosphat, Lithiumphosphat oder Eisenphosphat

oder beliebige Mischungen daraus angeführt werden. Phosphorsäure ist besonders bevorzugt.

Bei Verwendung von LiOH als Li^+ -Quelle sowie Phosphorsäure als PO_4^{3-} -Quelle kann zudem durch die Zugabe von LiOH die Phosphorsäure neutralisiert und somit die Fällung in der Precursormischung eingeleitet werden.

Als Precursormischung wird erfindungsgemäß jede Mischung enthaltend mindestens eine Li^+ -Quelle, mindestens eine M^{2+} -Quelle und mindestens eine PO_4^{3-} -Quelle angesehen. Als Precursorsuspension wird erfindungsgemäß jede flüssige oder fluide Precursormischung nach zumindest teilweiser Fällung eines Niederschlags angesehen. Der Niederschlag kann LiMPO_4 oder Zwischenprodukte enthalten.

In der Regel wird die Precursormischung ein Lösungsmittel enthalten, insbesondere ein polares Lösungsmittel. Als polares Lösungsmittel können beispielsweise Wasser, Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Aceton, Cyclohexanon, 2-Methylpyrrolidon, Ethylmethyleketon, 2-Ethoxyethanol, Propylen-carbonat, Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid oder Gemische daraus angeführt werden. Wasser ist als Lösungsmittel bevorzugt. Es kann dann die erfindungsgemäß bevorzugte Nassfällung des LiMPO_4 aus wässriger Lösung erfolgen. Erfindungsgemäß kann also von den bekannten und dem Fachmann geläufigen Ausgangsstoffen bzw. -lösungen oder -suspensionen zur Herstellung des LiMPO_4 ausgegangen werden. Insbesondere können die für eine Nassfällung aus Lösungen bekannten Rezepturen und Verfahren verwendet werden, wobei die Dispergier- oder Mahlbehandlung erfindungsgemäß zusätzlich vorgesehen wird. Die Temperatur bei der Herstellung der Precursormischung bzw. der Zusammengabe der mindestens einen Li^+ -Quelle,

der mindestens einen M^{2+} -Quelle und/oder der mindestens einen PO_4^{3-} -Quelle wird vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 20 und $80^\circ C$, insbesondere zwischen 25 und $60^\circ C$, gewählt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt kein direktes Eindampfen oder Trocknen der Precursor-Mischung bzw. Precursorsuspension. Auch erfolgt nach einer bevorzugten Ausführungsform kein Sintern der Precursormischung bzw. Precursorsuspension, da hierdurch die Eigenschaften des erhaltenen Endproduktes negativ beeinflusst werden können. Vielmehr hat sich überraschend gezeigt, dass die besten Ergebnisse durch eine hydrothermale Behandlung der Precursormischung bzw. Precursorsuspension und anschließende Trocknung und gegebenenfalls Sinterung des fertig umgesetzten $LiFePO_4$ erhalten werden.

Unter einer Umsetzung der Precursormischung unter hydrothermalen Bedingungen wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung jede Behandlung bei einer Temperatur über Raumtemperatur und einem Dampfdruck über 1 bar angesehen. Die Hydrothermalbehandlung an sich kann in dem Fachmann geläufiger und bekannter Weise durchgeführt werden. Vorzugsweise werden bei den hydrothermalen Bedingungen Temperaturen zwischen 100 bis $250^\circ C$, insbesondere 100 bis $180^\circ C$ sowie ein Druck von 1 bar bis 40 bar, insbesondere 1 bar bis 10 bar Dampfdruck verwendet. Ein mögliches Hydrothermalverfahren ist beispielsweise in der JP 2002-151082 beschrieben, deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt hier durch Bezugnahme aufgenommen wird. Dabei wird nach einer Ausführungsform die Precursormischung in einem dicht verschlossenen bzw. druckbeständigen Gefäß zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in einer Inert- oder Schutzgasatmosphäre. Geeignete inerte Gase sind beispielsweise Stickstoff, Argon, Kohlendioxid, Koh-

lenmonoxid oder deren Gemische. Die Hydrothermalbehandlung kann beispielsweise über 0,5 bis 15 Stunden, insbesondere über 3 bis 11 Stunden, durchgeführt werden. Nur als nicht beschränkendes Beispiel können folgende konkrete Bedingungen gewählt werden: 1,5 h Aufheizzeit von 50°C (Temperatur der Precursormischung) auf 160°C, 10 h Hydrothermalbehandlung bei 160°C, 3 h Abkühlung von 160°C auf 30°C.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird zunächst in wässrigem Medium die M^{2+} -Quelle und die PO_4^{3-} -Quelle, insbesondere unter Inertgasatmosphäre, gemischt und anschließend, vorzugsweise wiederum unter Inertgasatmosphäre, die Li^+ -Quelle zugegeben. Spätestens mit Einsetzen der Fällung bei zunehmender Neutralisierung der Precursormischung wird dann die Dispergier- oder Mahlbehandlung begonnen und dann die Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt. An die Hydrothermalbehandlung kann sich eine Trocknung und/oder Sinterung des $LiMPO_4$ anschließend insbesondere unter Schutzgas- oder Inertatmosphäre. Eine sorgfältige Trocknung/Nachtrocknung ist für die elektrochemische Qualität des Endproduktes erforderlich, da schon geringe Feuchtigkeitsspuren bei der elektrochemischen Anwendung des Materials in Li-Akkumulatoren bzw. Li-Batterien Probleme, wie eine Zersetzung des Leitsalzes $LiPF_6$ bewirken können. Eine Sinterung kann optional vorgenommen werden.

Die Trocknung des $LiMPO_4$ kann über einen weiten Temperaturbereich von etwa 50 bis 750°C vorgenommen werden, wobei die Trocknungstemperatur auch von wirtschaftlichen Erwägungen abhängt. Falls die Herstellung des $LiMPO_4$ in Abwesenheit einer kohlenstoffhaltigen oder elektronenleitfähigen Substanz bzw. eines Vorläufers davon (vgl. unten) vorgenommen wird, wird in den meisten Fällen eine Trocknung zwischen etwa 50 und 350°C, bei-

spielsweise über 3 h bei 250°C unter Verwendung von Stickstoff 5,0 oder Formiergas, ausreichend sein.

Soweit die Herstellung des LiMPO_4 in Anwesenheit einer kohlenstoffhaltigen oder elektronenleitfähigen Substanz bzw. eines Vorläufers davon (vgl. unten) durchgeführt wird, um ein Precoating mit Kohlenstoff zu bewirken, wird in der Regel eine höhere Trocknungstemperatur, in der Regel oberhalb von 600 bzw. 700°C, gewählt. Insbesondere kann eine Sinterung erfolgen, wobei beispielsweise 3 h bei etwa 750°C unter Verwendung von Stickstoff 5,0 erhitzt werden kann. Erst bei ausreichend hohen Temperaturen erhält man dabei den gewünschten leitfähigen Überzug aus der kohlenstoffhaltigen bzw. elektronenleitfähigen Substanz.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegen die Komponenten der Precursormischung in folgendem stöchiometrischen Verhältnis vor:

- a. 1 mol Fe^{2+} : 1 mol PO_4^{3-} : 1 mol Li^* (1:1:1)
- b. 1 mol Fe^{2+} : 1 mol PO_4^{3-} : 3 mol Li^* (1:1:3)
- c. jedes Mischungsverhältnis zwischen a und b

Vorzugsweise liegt zumindest das Molverhältnis von M^{2+} Eisenionen zu PO_4^{3-} bei etwa 1:1 .

Das Hydrothermalverfahren bietet auch Vorteile im Hinblick auf einen stark reduzierten Schutzgasbedarf im Vergleich zu einem alternativ möglichen Sinterverfahren aus einer trockenen Pulvermischung oder Precursormischung. Außerdem wurde überraschend gefunden, dass die Partikelmorphologie und Partikelgrößenverteilung sehr viel gezielter als bei einem reinen Sinterverfahren gesteuert werden kann.

Zu große LiFePO_4 Partikel führen bei hohen Lade-Entladeraten (hohe Lade-/Entladeströmen) zu einer kinetisch kontrollierten Begrenzung der einem Akkumulator entnehmbaren Kapazität, d.h. die Lithium-Ionen könne beim Entladen nicht mehr schnell genug durch die Grenzschicht $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ wandern, die spezifische Kapazität der Elektrode fällt bei hohen Lade-/Entladeraten stark ab. Für einen kommerziellen Einsatz des Lithiumeisenphosphats ist aber eine ausreichende spezifische Kapazität auch bei hohen Lade-/Entladeströmen wichtig.

Die Untersuchungen der Erfinder haben auch gezeigt, dass man auch durch bloße Nachvermahlung und/oder Sichtung des fertigen, ohne die erfindungsgemäße Dispergier- oder Mahlbehandlung hergestellten LiMPO_4 weder die gleiche geringe Teilchengröße und enge Teilchengrößenverteilung, noch die hervorragenden elektrochemischen Eigenschaften erzielen kann. Dies gilt auch gegenüber LiMPO_4 , das nur durch direkte Sinterung einer Pulver-Precursor-mischung hergestellt worden ist. Es wird angenommen, dass dies auf die gleichmäßigen und kleinen Kristallisationskeime zurückzuführen ist, die durch die Dispergier- oder Mahlbehandlung gemäß der Erfindung erzeugt werden und der Umsetzung zum fertigen LiMPO_4 -Produkt zugrunde liegen. Die dadurch erhaltene feinteilige und gleichmäßige Teilchengröße wirkt sich auch im Falle einer Trocknung bzw. Sinterung des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten LiMPO_4 positiv aus.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher LiMPO_4 , das nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich ist. Dieses Material weist vorzugsweise einen D_{90} -Wert der Teilchen von 25 μm , insbesondere maximal 20 μm , besonders bevorzugt maximal 15 μm auf. Die mittlere (durchschnittliche) Teil-

chenggröße (D50-Wert) liegt bei weniger als $0,8\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise bei weniger als $0,7\text{ }\mu\text{m}$. Die Teilchengrößenverteilung ist vorzugsweise zumindest weitgehend eine Normalverteilung. Der D10-Wert liegt vorzugsweise bei weniger als $0,4\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise bei weniger als $0,35\text{ }\mu\text{m}$. Der D90-Wert liegt vorzugsweise bei weniger als $3,0\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise bei weniger als $2,5\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere bei weniger als $2,0\text{ }\mu\text{m}$. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft somit die Verwendung eines solchen LiMPO_4 -Materials in einem Lithiumakkumulator oder einer sekundären (wiederaufladbaren) Li-Batterie als Elektrodenmaterial. Vorzugsweise ist das fertige LiMPO_4 -Produkt in REM-Aufnahmen als dicke Plättchen mit teilweise hexagonaler Struktur zu erkennen. Nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes LiMPO_4 weist deutlich unregelmäßigere Kristallstrukturen, dickere Kristallite und allgemein inhomogener Strukturen und Größenverteilungen der Kristallite auf.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform erfolgt die Herstellung oder Fällung der Precursor-Mischung und/oder die Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen in Anwesenheit weiterer Komponenten, insbesondere einer elektronenleitfähigen Substanz. Dabei kann es sich vorzugsweise um einen kohlenstoffhaltigen Feststoff wie Kohle, insbesondere Leitkohle oder Kohlefasern handelt. Es kann auch ein Vorläufer einer elektronenleitfähigen Substanz bzw. des kohlenstoffhaltigen Feststoffs eingesetzt werden, der sich bei der Trocknung bzw. Sinterung des LiMPO_4 in Kohlenstoffpartikel umwandelt, wie eine Zuckerverbindung. Weitere geeignete organische Verbindungen sind in der WO2/083555 genannt, deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt durch Bezugnahme hier aufgenommen wird. Vorzugsweise sind die in dem fertigen LiMPO_4 -Produkt enthaltenen Kohlenstoffpartikel homogen verteilt. Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemä-

Ben Ausführungsform wird der eingesetzte kohlenstoffhaltige Feststoff als Kristallisationskeim in der Umsetzung der Precursor-Mischung verwendet. Prinzipiell ist jedoch auch eine intensive Vermischung des fertigen LiMPO_4 mit Leitkohle möglich. Der Einsatz des kohlenstoffhaltigen Feststoffes erfolgt in der Regel mit bis zu 1 Gew.-% bezogen auf das LiMPO_4 .

Nach einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt die BET-Oberfläche des verwendeten LiMPO_4 bei mehr als etwa $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere mehr als etwa $4 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt mehr als $5 \text{ m}^2/\text{g}$, bestimmt nach DIN 66131 (Mehrpunkt-Bestimmung).

Eine Verbesserung der Eigenschaften des LiFePO_4 durch ein Pre-coating mit Kohlenstoff ist auch beschrieben in: Ravet et al., Abstract No. 127, 196th ECS-Meeting, Honolulu, HI, Oct. 17-22 (1999).

Alternativ soll eine deutliche Verbesserung der elektronischen Leitfähigkeit durch gezielte Dotierung mit Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} möglich sein (S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, Nature, Vol. 1, October 2002, 123).

Ein weiter erfindungsgemäßer Aspekt betrifft einen Li-Akkumulator oder eine Li-Sekundärbatterie enthaltend das erfindungsgemäße LiMPO_4 . Die Sekundärbatterie (Lithiumionen-Sekundärbatterie) als solche kann dabei auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, beispielsweise wie nachstehend ausgeführt und in der JP 2002-151082 beschrieben. Dabei wird das wie oben erhaltene Lithiumeisenphosphat der vorliegenden Erfindung zumindest als ein Teil des Materials für den positiven Pol der Sekundärbatterie verwendet. In diesem Fall erfolgt zuerst eine Vermischung des

Lithiumeisenphosphats der vorliegenden Erfindung mit, falls nötig, elektrisch leitfähigen Zusatzstoffen und einem elektrisch leitfähigen Bindemittel gemäß einem üblichen Verfahren zur Herstellung der positiven Elektrode einer Sekundärbatterie. Die Sekundärbatterie wird dann aus dieser positiven Elektrode, und einem üblicherweise verwendeten Material für die negative Elektrode wie etwa metallischem Lithium oder einer schichtförmigen Kohlenstoffverbindung wie z.B. Graphit, ferner Propylencarbonat oder Ethylencarbonat o.ä., das ein Lithiumsalz wie LiBF_4 oder LiPF_6 enthält, und einer üblicherweise verwendeten nicht-wässrigen Elektrolytlösung für Sekundärbatterien als Hauptbestandteile hergestellt.

Bestimmung der Teilchengrößenverteilung:

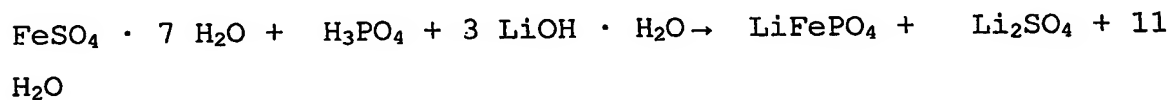
Die Teilchengrößenverteilungen wird anhand der Lichtstreuungsmethode unter Verwendung handelsüblicher Vorrichtungen bestimmt. Diese Methode ist dem Fachmann bekannt, wobei auch auf die Offenbarung hierzu in der JP 2002-151082 und der WO 02/083555 verwiesen und Bezug genommen wird. Vorliegend wurden die Teilchengrößenverteilungen mit Hilfe eines Laserbeugungsmessgerätes (auf Mastersizer S, Firma Malvern Instruments GmbH, Herrenberg; DE) und der Software des Herstellers (Version 2.19) mit einem Malvern Small Volume Sample Dispersion Unit, DEF 2002 als Messeinheit bestimmt. Es wurden folgende Messbedingungen gewählt: Compressed range; active beam length 2,4 mm; Messbereich: 300 RF; 0,05 bis 900µm. Die Probenvorbereitung und -messung erfolgte nach den Herstellerangaben.

Der D90-Wert gibt den Wert an, bei dem 90% der Teilchen in der gemessenen Probe einen kleineren oder gleichen Teilchendurchmesser aufweisen. Entsprechend geben der D50-Wert bzw. der D10-Wert den Wert an, bei dem 50% bzw. 10% der Teilchen in der gemessenen Probe einen kleineren oder gleichen Teilchendurchmesser aufweisen.

Beispiele:

Herstellung von LiFePO_4 nach einem erfindungsgemäßen Verfahren einschließlich Hydrothermalbehandlung

Reaktionsgleichung



LiFePO_4 ist als fertiges Produkt bei Raumtemperatur an Luft ohne Oxidation lagerbar.

Bei der Herstellung von LiFePO_4 nach der angegebenen Reaktionsgleichung ist zu beachten, dass das $\text{LiFe}^{\text{II}}\text{PO}_4$ aus einer wässrigen Fe^{II} -Precursorlösung gefällt wird. Die Umsetzung und Trocknung/Sinterung ist daher unter Schutzgas oder Vakuum durchzuführen, um eine teilweise Oxidation von Fe^{II} zu Fe^{III} unter Bildung von Nebenprodukten wie Fe_2O_3 oder FePO_4 zu vermeiden.

Herstellung und Fällung einer Precursormischung

417,04 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ werden in ca. 1 l destilliertem Wasser gelöst und langsam unter Rühren 172,74 g 85%ige Phosphorsäure zugegeben. Anschließend wird mit destilliertem Wasser auf 1,5 l aufgefüllt. Die saure Lösung wird im Laborautoklaven (Volumen: 1 Gallone) bei 400 UPM Rührergeschwindigkeit vorgelegt, der Autoklav über das Tauchrohr mit ca. 6 - 7 bar Stickstoff beaufschlagt und über das Entlüftungsventil wieder entspannt. Die Prozedur wird 2 x wiederholt.

188,82 g Lithiumhydroxid $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 1l destilliertem Wasser gelöst, wobei eine Erwärmung der Lösung beobachtet wird.

Am Autoklaven wird zur Durchführung der Dispergier- oder Mahlbehandlung gemäß der vorliegenden Erfindung ein Dispergator (Firma IKA, ULTRATURRAX® UTL 25 Basic Inline mit Dispergierkammer DK 25.11) zwischen Entlüftungsventil und Bodenablassventil angeschlossen. Die Pumprichtung des Dispergators ist Bodenablassventil - Dispergator - Entlüftungsventil. Der Dispergator wird auf mittlerer Leistungsstufe (13500 UPM) nach den Angaben des Herstellers gestartet.

Anschließend wird die vorbereitete LiOH -Lösung mit einer Prominent-Membranpumpe über das Tauchrohr in den Autoklaven gepumpt (Hub 100%, 180 Hübe/Minute; entspricht höchster Leistung der Pumpe) und mit ca. 500 bis 600 ml destilliertem Wasser nachgespült. Der Vorgang dauert etwa 20 Minuten, wobei die Temperatur der entstandenen Suspension auf ca. 35°C steigt. Nach Zupumpen und Nachspülen wird die Suspension im Autoklaven auf 50°C erhitzt. Nach Zugabe des Lithiumhydroxids fällt ein grünlich-brauner Niederschlag aus.

Der Dispergator, der vor Beginn der LiOH-Zugabe gestartet wird, wird insgesamt etwa 1 Stunde zur Vermahlung der entstandenen, sehr viskosen Suspension eingesetzt (nach Zupumpen der LiOH-Lösung bei 50°C). Die Teilchengröße lag danach bei $D_{90} = 13,2 \mu\text{m}$.

Der Einsatz eines Dispergators bewirkt eine Intensivmischung und Deagglomeration der gefällten viskosen Vormischung. Bei der anschließenden Fällung und Kristallisation des Lithiumeisenphosphats LiFePO_4 entsteht durch die Vorvermahlung im Dispergator eine homogene Mischung aus vielen kleinen, etwa gleich großen Kristallkeimen. Diese Kristallkeime kristallisieren bei der anschließenden Hydrothermalbehandlung (siehe unten) zu sehr gleichmäßig gewachsenen Kristallen des Endprodukts LiFePO_4 mit einer sehr engen Partikelgrößenverteilung.

Die sich dabei ergebende typische Partikelgrößenverteilung des fertigen LiFePO_4 (mit Dispergator-Behandlung, nach Hydrothermalbehandlung, Trocknen und Deagglomeration) ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Zum Vergleich wurde LiFePO_4 nach dem gleichen Syntheseverfahren wie vorstehend beschrieben hergestellt, jedoch ohne erfindungsgemäßen Einsatz des Dispergators. Es wurde unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen eine deutlich breitere Partikelgrößenverteilung mit einem größerem Anteil an verwachsenen Agglomeratstrukturen erhalten. Ohne den Einsatz eines Dispergators lag der D_{90} -Wert nach Zugabe der LiOH-Lösung bei mehr als 200 μm . Die trotz der ebenfalls erzielten Phasenreinheit des LiFePO_4 deutlich größere Partikelgrößenverteilung des fertigen LiFePO_4 (nach Hydrothermalbehandlung, Trocknen und Deagglomeration) ist in Fig. 2 dargestellt.

Hydrothermalbehandlung:

Die jeweils frisch hergestellte Suspension wird im Laborautoklaven hydrothermal behandelt. Vor dem Aufheizen der Suspension wird der Autoklav mit Stickstoff gespült, um vorhandene Luft vor dem Hydrothermalprozess aus dem Autoklaven zu verdrängen. LiFePO_4 bildet sich ab Hydrothermaltemperaturen von etwa 100 bis 120°C. Nach dem Hydrothermalprozess wird das Material mit dem Seitz-Filter abfiltriert und gewaschen. Im einzelnen:

Nach Abschalten und Abklemmen des Dispergators wird der Ansatz in 1,5 Stunden auf 160°C erhitzt und eine Hydrothermalbehandlung über 10 Stunden bei 160°C durchgeführt. Anschließend wird in 3 Stunden auf 30°C abgekühlt.

Danach kann das LiFePO_4 ohne Oxidation an Luft oder im Trockenschrank bei milden Temperaturen (40°C) getrocknet werden.

Es kann jedoch auch eine Weiterverarbeitung des wie vorstehend beschrieben erhaltenen Materials erfolgen:

Filtration des Lithiumeisenphosphats LiFePO_4

Nach der Hydrothermalbehandlung wird die abgekühlte Suspension (max. 30°C) unter Stickstoffatmosphäre durch das Bodenablassventil des Autoklaven in einen Druckfilter gepumpt (sog. „Seitz-Filter“). Dabei wird die Prominent-Membranpumpe so eingestellt, dass ein Druck von 5 bar nicht überschritten wird. Der Filterku-

chen wird so lange mit destilliertem Wasser nachgewaschen, bis die Leitfähigkeit des Waschwassers 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ unterschreitet.

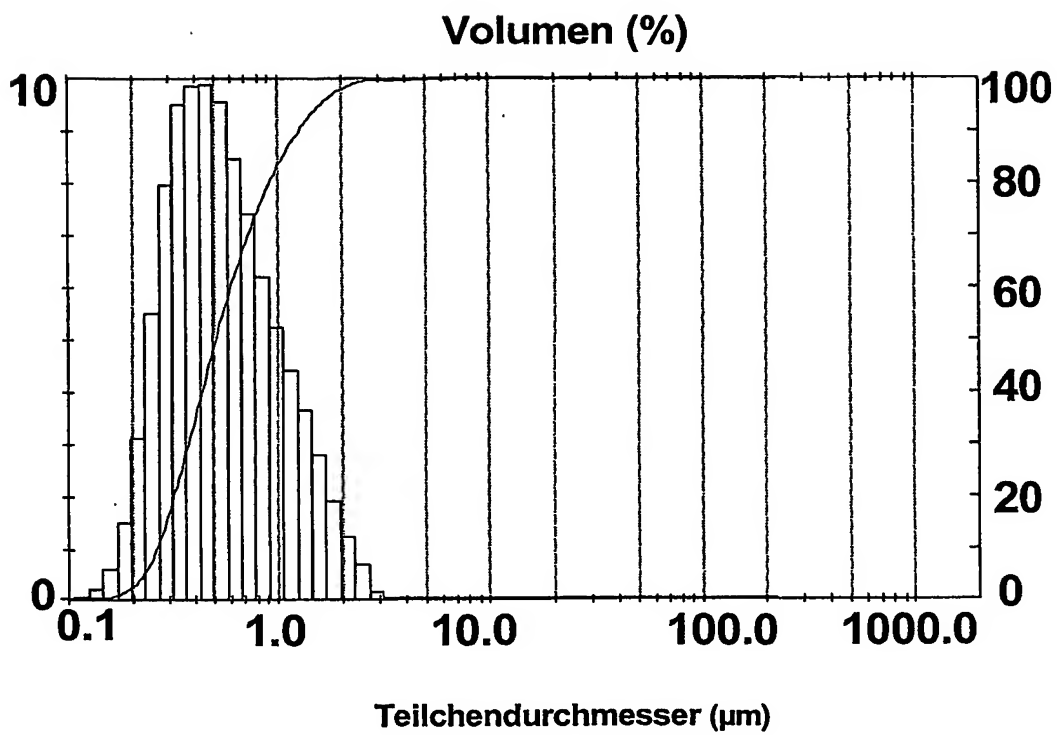
Trocknung und Deagglomeration des Lithiumeisenphosphats LiFePO_4

Der Filterkuchen wird im Vakuumtrockenschrank bei 70°C über Nacht vorgetrocknet und anschließend in einem Schutzgasofen („Linn-Ofen“) unter Formiergasatmosphäre (90% N_2 /10% H_2) bei 250°C nachgetrocknet. Anschließend wird das LiFePO_4 in einer Laborstiftmühle („Fritsch-Mühle“) mit einem 0,08 mm Sieb deagglomert.

In elektrochemischen Tests zeigte das LiFePO_4 unter Verwendung der Dispergators gegenüber dem ohne Verwendung eines Dispergators hergestellten Vergleichsmaterial sowie einem durch ein reines Sinterverfahren gemäß Stand der Technik hergestellten Material die besten Eigenschaften, insbesondere bei hohe Lade/Entladezyklen.

1/2

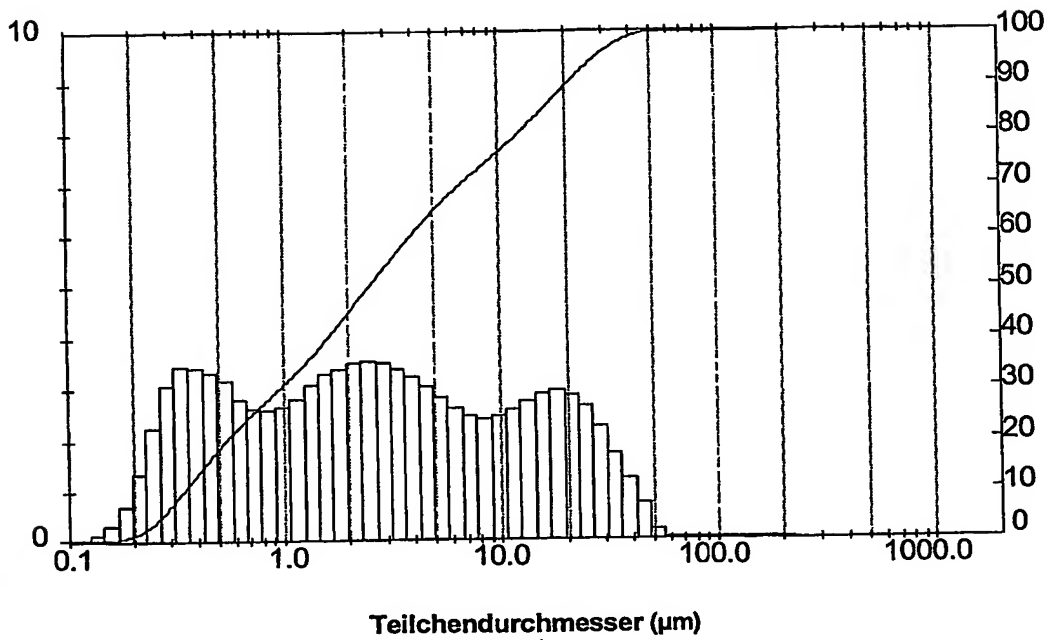
Fig. 1:



2/2

Fig. 2:

Volumen (%)



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel LiMPO_4 , worin M mindestens ein Metall der ersten Übergangsreihe darstellt, umfassend die folgenden Schritte:
 - a. Herstellen einer Precursormischung, enthaltend mindestens eine Li^+ -Quelle, mindestens eine M^{2+} -Quelle und mindestens eine PO_4^{3-} -Quelle, um einen Niederschlag zu fällen und somit eine Precursorsuspension herzustellen;
 - b. Dispergier- oder Mahlbehandlung der Precursormischung und/oder der Precursorsuspension, bis der D90-Wert der Teilchen in der Precursorsuspension weniger als 50 μm beträgt;
 - c. Gewinnung von LiMPO_4 aus der gemäß b) erhaltenen Precursorsuspension, vorzugsweise durch Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der D90-Wert der Teilchen in der Suspension bei maximal 25 μm , insbesondere maximal 20 μm , besonders bevorzugt maximal 15 μm liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass M zumindest Fe umfasst oder Fe darstellt.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass M Fe, Mn, Co und/oder Ni umfasst.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das LiMPO_4 in phasenreiner Form gewonnen wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergier- oder Mahlbehandlung vor oder während der Fällung der Precursormischung einsetzt und bis zum Abschluss der Fällung fortgesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Umsetzung der Precursormischung oder -suspension unter hydrothermalen Bedingungen kein Eindampfen erfolgt.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Umsetzung der Precursormischung oder -suspension unter hydrothermalen Bedingungen kein Sintern erfolgt.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen eine Trocknung des LiMPO_4 erfolgt.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung der Precursormischung bzw. -suspension oder die Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen in Anwesenheit mindestens einer weiteren Komponente, insbesondere einer kohlenstoffhaltigen oder elektronenleitfähigen Substanz oder dem Vorläu-

fer einer elektronenleitfähigen Substanz erfolgt.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der elektronenleitfähigen Substanz um Kohle, insbesondere Leitzkohle oder Kohlefasern handelt.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Vorläufer einer elektronenleitfähigen Substanz um eine kohlenstoffhaltige Substanz, insbesondere eine Zuckerverbindung handelt.
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Lithiumquelle LiOH oder Li_2CO_3 verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Fe^{2+} -Quelle ein Fe^{2+} -Salz, insbesondere FeSO_4 , FeCl_2 , FeNO_3 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ oder ein Organylsalz von Eisen verwendet wird.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als PO_4^{3-} -Quelle Phosphorsäure, ein Metallphosphat, Hydrogenphosphat oder Dihydrogenphosphat verwendet wird.
16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Precursor-Mischung Wasser als Lösungsmittel verwendet wird.
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Li^+ -Quelle, die M^{2+} -Quelle in

Form von wässrigen Lösungen eingesetzt werden, und die PO_4^{3-} -Quelle in Form einer Flüssigkeit oder einer wässrigen Lösung eingesetzt wird.

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der in der Precursorsuspension gebildete Niederschlag mindestens einen Precursor von LiMPO_4 , insbesondere Vivianit, umfasst, und vorzugsweise anschließend unter hydrothermalen Bedingungen die Umsetzung in LiMPO_4 erfolgt.
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei den hydrothermalen Bedingungen Temperaturen zwischen 100 bis 250°C, insbesondere 100 bis 180°C sowie ein Druck von 1 bar bis 40 bar, insbesondere 1 bar bis 10 bar Dampfdruck verwendet werden.
20. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten der Precursormischung in folgendem stöchiometrischen Verhältnis vorliegen:
 - a. 1 mol Fe^{2+} : 1 mol PO_4^{3-} : 1 mol Li^* (1:1:1)
 - b. 1 mol Fe^{2+} : 1 mol PO_4^{3-} : 3 mol Li^* (1:1:3)
 - c. jedes Mischungsverhältnis zwischen a und b
21. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammengabe oder Umsetzung der Precursormischung oder -suspension unter hydrothermalen Bedingungen unter Inertgasatmosphäre erfolgt, vorzugsweise in demselben Gefäß.

22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst in wässrigem Lösungsmittel die M^{2+} -Quelle und die PO_4^{3-} -Quelle, insbesondere unter Inertgasatmosphäre, gemischt werden, anschließend, vorzugsweise wiederum unter Schutzgas- oder Inertatmosphäre, die Li^+ -Quelle zugegeben wird und dann die Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen erfolgt.
23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Dispergier- oder Mahlbehandlung um eine Behandlung mit einem Dispergator, Ultraturrax, einer Kolloidmühle, einer Manton-Gaulin-Mühle, einem Intensivmischer oder eine Ultraschallbehandlung handelt.
24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur hochscherenden Behandlung gemäß Anspruch 1b ein Rührwerk oder dergleichen, insbesondere ein Ultra-Turrax-Rührer verwendet wird, wobei der Leistungseintrag, berechnet nach der Formel $P = 2 \pi n M$, wobei M der Drehmoment und n die Drehzahl darstellt bei mindestens 5 kW/m^3 , insbesondere mindestens 7 kW/m^3 liegt.
25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzliche Komponente gemäß Anspruch 10 als Kristallisationskeim in der Fällung bzw. Umsetzung der Precursormischung verwendet wird.
26. $LiMPO_4$, insbesondere $LiFePO_4$, erhältlich nach einem der vorstehenden Verfahrensansprüche.

27. Elektrodenmaterial, enthaltend LiMPO_4 mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von weniger als $0,8 \mu\text{m}$, insbesondere weniger als $0,7 \mu\text{m}$.
28. Elektrodenmaterial nach dem vorstehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche des verwendeten LiMPO_4 mehr als $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere mehr als $4 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt mehr als $5 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.
29. Sekundäre Batterie, enthaltend ein Elektrodenmaterial nach einem der vorstehenden Ansprüche.
30. Verwendung von LiMPO_4 mit einer durchschnittlichen Partikelgröße $< 0,8 \mu\text{m}$, insbesondere $< 0,7 \mu\text{m}$ als Elektrodenmaterial.
31. Verwendung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete LiMPO_4 eine BET-Oberfläche von mehr als $3,5 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere mehr als $4 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt mehr als $5 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und vorzugsweise nach dem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Verfahrensansprüche erhältlich ist.

Zusammenfassung

Beschrieben wird Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel LiMPO_4 , worin M mindestens ein Metall der ersten Übergangsreihe darstellt, umfassend die folgenden Schritte: a) Herstellen einer Precursormischung, enthaltend mindestens eine Li^+ -Quelle, mindestens eine M^{2+} -Quelle und mindestens eine PO_4^{3-} -Quelle, um einen Niederschlag zu fällen und somit eine Precursorsuspension herzustellen; b) Dispergier- oder Mahlbehandlung der Precursormischung und/oder der Precursorsuspension, bis der D90-Wert der Teilchen in der Precursorsuspension weniger als 50 μm beträgt; und c) Gewinnung von LiMPO_4 aus der gemäß b) erhaltenen Precursorsuspension, vorzugsweise durch Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen. Das danach erhältliche Material weist besonders vorteilhafte Teilchengrößenverteilungen und elektrochemische Eigenschaften bei der Verwendung in Elektroden auf.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/012911

International filing date: 14 November 2004 (14.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 103 53 266.8
Filing date: 14 November 2003 (14.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.